| Ecole Préparatoire en sciences et techniques d'Oran | Unité de chimie |
|---|---|
| TD : N°4 de Thermodynamique | Année universitaire : 11-12 |

THERMOCHIMIE: Application du premier principe:

Chaleurs de réaction, Enthalpie de formation et Energie de liaison.

**Ex1 : Ecris** les réactions de formation des composés suivants:

$CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_2, CH_3OH(g), CH_3OH(l), CO_2, NH_3(l), H_2O(l), H_2O(g)$
$NaCl(s), H(g), C(g), Cl(g), CH_3Cl, CH_2Cl_2, Cl_2CO, NaOH, H_2SO_4$, KOH.

Ecris les reactions de combustion des composes suivants : $CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$, $C_2H_2$, $CH_3OH(g)$, $CH_3OH\ (l)$, CO, $H_2$, $CH_2O(l)$, $C(s)$, $H_2$, $N_2$, $C_5H_{10}$, $CH_2Cl_2$, $Cl_2CO$.

**Ex2 :**

Calcule les enthalpies de formation ($\Delta H_f$) des composés: $CH_4(g)$, $CH_3Cl(g)$, $HCl(g)$.

$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ ....... $\Delta H_1 = -42{,}00$ Kcal

$C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$ ........ $\Delta H_2 = -17{,}89$ Kcal

$2C(s) + 3H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2CH_3Cl(g)$ ..... $\Delta H_3 = -30{,}60$ Kcal

Calcule l'enthalpie $\Delta H_R$ ou la chaleur $Q_R$ de la réaction :

$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

**Ex3 :** Soient les réactions de combustion à 20°c et 1atm.

$C_2H_4\,(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(l)$ ..... $\Delta H_1 = -333{,}6$ Kcal

$C_2H_4Cl_2\,(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(l) + Cl_2\,(g)$... $\Delta H_2 = -367{,}1$Kcal

Equilibrer les deux réactions ;et écrire les réactions de formation à l'état standard de $C_2H_4\,(g)$ et $C_2H_4Cl_2\,(g)$. Calculer : a – les $\Delta H_f^\circ$ des composés $C_2H_4\,(g)$ et $C_2H_4Cl_2\,(g)$

b – $\Delta H_R$ et $\Delta U_R$ pour : $C_2H_4(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow C_2H_4Cl_2(g)$

On donne en Kcal/mol : $\Delta H_f(CO_2,g) = -94{,}05$ et $\Delta H_f\,(H_2O,l) = -68{,}4$

**Ex4 :**

Calcule $\Delta H_f^\circ$ de $H_2S$ (g) en utilisant les enthalpies des réactions :

$Zn(s) + S(s) \longrightarrow ZnS(s)$ ........... $\Delta H_1 = -41{,}5$ Kcal

$H_2S(g) + ZnSO_4(s) \longrightarrow ZnS(s) + H_2SO_4(l)$ .... $\Delta H_2 = 2{,}6$ Kcal

$H_2(g) + ZnSO_4(s) \longrightarrow Zn(s) + H_2SO_4(l)$ .... $\Delta H_3 = 39{,}2$ Kcal

**Ex5:**

On donne les reactions suivantes à 25°c et 1atm.

$NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2H_2O\,(g) + N_2O\,(g)$ ...... $\Delta H_1 = -8{,}6$ Kcal

$2NH_4NO_3(s) \longrightarrow 4H_2O\,(g) + 2N_2\,(g) + O_2\,(g)$ ...... $\Delta H_2 = -56{,}24$ Kcal

$N_2O(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + N_2(g)$ ... $\Delta H_3 = -77{,}41$ Kcal

Calcule : les $\Delta H_f^\circ$ des composés : $H_2O\,(g)$ ; $N_2O$ (g) et $NH_4NO_3(s)$.

**Ex6 :**

Les réactions de combustion de $C_4H_{10}$ et $C_5H_{12}$ gazeux libèrent respectivement 633 et 779,6 Kcal/mol à 25°c et 1atm. Sachant que les produits des réactions sont gazeux.

Ecrire les réactions de combustion de chaque gaz ; calculer $Q_V$ des deux réactions et $\Delta H_f$ des deux composés $C_4H_{10}$ et $C_5H_{12}$. On donne en Kcal/mol.

$\Delta H_f(CO_2,g) = -94{,}05$ et $\Delta H_f\,(H_2O,g) = -58{,}2$.

Calcule : les $\Delta H_f$ des composés : $H_2O\,(g)$ ; $N_2O$ (g) et $NH_4NO_3(s)$.

**Ex6 :**

Les réactions de combustion de $C_4H_{10}$ et $C_5H_{12}$ gazeux libèrent respectivement 633 et 779,6 Kcal/mol à 25°c et 1atm. Sachant que les produits des réactions sont gazeux.

Ecrire les réactions de combustion de chaque gaz ; calculer $Q_V$ des deux réactions et $\Delta H_f$ des deux composés $C_4H_{10}$ et $C_5H_{12}$. On donne en Kcal/mol.

$\Delta H_f(CO_2,g) = -94{,}05$ et $\Delta H_f\,(H_2O,g) = -58{,}2$.

**Ex7:** La combustion de 1,048g de $C_6H_6$ (l) libère 10,5 Kcal les produits de la réaction sont $CO_2(g)$ et $H_2O$ (l). Calculer $\Delta H_f$ d'une mole de ($C_6H_6$, l) sachant que :

$\Delta H_f\,(CO_2) = -94{,}05$ et $\Delta H_f(H_2O,l) = -68{,}32$ en Kcal/mol.

**Ex8 :**

La combustion de l'acide méthanoïque liquide dégage 60,6 ; celle de l'acide gazeux dégage 71,65 Kcal/mol et les produits de combustion sont dans les deux cas $CO_2$ (g) et $H_2O$ (l).

Calculer : $\Delta H_f$ de l'acide liquide et gazeux et $\Delta H_v(CH_2O_2, l)$. Données en Kcal/mol à 25°c

**Ex9 :** *Calculer les $\Delta H_f$ de CO, $CO_2$, $H_2O$ (l) et $CH_3OH$ liquide et gazeux. En déduire $\Delta H_R$, $\Delta U_R$ et l'écart $\Delta H_R - \Delta U_R$ des réactions :* $CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$

$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$

*Données à 25°c et une atmosphère* $\Delta H_v(CH_3OH,l) = 8{,}43$ *Kcal/mol.*

| Composés | C(s) | CO (g) | $H_2$ (g) | $CH_3OH$ (l) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_C$ (Kcal/mol) | – 26,42 | – 67,63 | – 68,32 | –173,67 |
| Produits de comb. | CO | $CO_2$ | $H_2O$ (l) | ($H_2O$,l) ; ($CO_2$) |

**Ex10 :**

*1 – En utilisant le tableau ci-dessous : Calculer les $\Delta H_f^\circ$, en écrivant la réaction de formation de chaque composé :* $CO(g)$ ; $CO_2(g)$ ; $H_2O(l)$ ; $H_2O(g)$ ; $CH_4(g)$; $C_2H_4(g)$

| Composés | C(s) | $H_2$(g) | CO (g) | $CH_4$ (g) | $C_2H_4$ (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_c$(Kcal/mol) | –26,8 | – 68,4 | – 67,6 | – 212,65 | – 337,34 |
| Prod.de comb. | CO(g) | $H_2O$(l) | $CO_2$(g) | $CO_2$(g),$H_2O$(l) | $CO_2$(g),$H_2O$(l) |

*2 – Calcule les chaleurs des réactions :*

$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$

$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$

*3 – Calcule les énergies de liaison :* $E(C \equiv O)$; $E(C = O)$; $E(O - H)$ *dans CO ;$CO_2$ et $H_2O$.*

*On donne à 25°c et 1atm:* $L_v(H_2O,l) = 10{,}5$ *Kcal/mol ,*

$C(s) \longrightarrow C(g)$ ... $\Delta H_1 = 714.78$ ; $O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$ ... $\Delta H_2 = 493{,}24$ *Kj/mol.*

$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$ ... ... $\Delta H_3 = 434{,}72$ *Kj/mol.*

**Ex11 :** *En utilisant les données du tableau ci-dessous, calcule les énergies de liaisons* $E(C-H)$, $E(C=C)$, $E(C-C)$ *dans $CH_4$, $C_2H_4$ et $C_2H_6$ qui sont gazeux.*

| composés | $CH_4$ | $C_2H_4$ | $C_2H_6$ | H (g) | C (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_f$ (Kj/mol) | – 76 | 52 | – 85 | 218 | 718 |

**Ex12 :** *Calculer $\Delta H_f(HCl,g)$ à 725°c et P =1atm, on donne à 25°c et P =1atm,* $\Delta H_f(HCl,g) = -22$,*Kcal/mol*,$C_p(H_2) = 7{,}3$;$C_p(Cl_2) = 8{,}8$;$C_p(HCl,g) = 7{,}3$ *cal/molK.*

**Ex13 :**

*La combustion d'un gramme du méthanol à 25°c et 1atm, dans une bombe calorimétrique dégage une chaleur de 21,86Kj. Équilibrer la réaction et calculer $\Delta H_R$ à 25°c et à 64°c.*

| | $CH_3OH$ (l) | + $O_2$ (g) | $\longrightarrow$ | $CO_2$ (g) | + $H_2O$ (l) |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_p$ ( j/mol.deg): | 81,6 | 29,4 | | 37,1 | 75,3 |

**Ex14 :**

*La chaleur de vaporisation de l'eau à 100°c et sous 1atm est de 40,5Kj/mol. Calculer sa valeur à 25°c. Capacités calorifiques molaires (j/mol.K).* $Cp(H_2O\,;l) = 75{,}3$ ; $Cp(H_2O\,;g) = 33{,}6$

**Ex15 :** *Calculer $\Delta H_f(H_2O\,;g)$ à 460°c à partir des données suivantes :*

| | $H_2O$ (l) | $H_2O$ (g) | $H_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Cp (j/mol.K) : | 75,3 | $29{,}6 + 11{,}4\,10^{-3}T$ | $27{,}7 + 3{,}3\,10^{-3}T$ | $34{,}6 + 1{,}1\,10^{-3}T$ |

$\Delta H_f(H_2O,l) = -285{,}84$ *à 25°c et* $\Delta H_v(H_2O,l) = 40{,}5$ *Kj/mol à 373K .*

**Ex16 :** *Comparer les températures de flamme d'un chalumeau à $H_2$ et à acétylène $C_2H_2$.On considère que les gaz brulent dans l'air sous la pression d'1 atm et à 300K, et que la flamme est homogène et adiabatique (pas de perte de chaleurs).On donne à1atm et 25°c.*

| | $H_2O$ (l) | $H_2O$ (g) | $N_2$ | $CO_2$ | $C_2H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cp (j/mol.K) : | 75,3 | 29,6 | 27,2 | 34,2 | ... ... |
| $\Delta H_f$ (Kj/mol) | –285,84 | .... | .... | –393,5 | 225,7 |

$\Delta H_v(H_2O,l) = 40{,}5$ *Kj/mol à 373K*

*Remarque : L'air est un mélange idéal de 20% d'$O_2$ et 80% d'$N_2$ en mole.*